

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 333/50, 333/32, C07C 323/22, 323/61		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/26345 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 1995 (05.10.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00953		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 1995 (14.03.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 10 420.0 25. März 1994 (25.03.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). DUMAS, Jacques [FR/DE]; Morgengraben 14, D-51061 Köln (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29B, D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüschhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Krischerstrasse 81, D-40789 Monheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			

(54) Title: **3-ARYL-4-HYDROXY- Δ^3 -DIHYDROTHIOPHENONE DERIVATIVES**

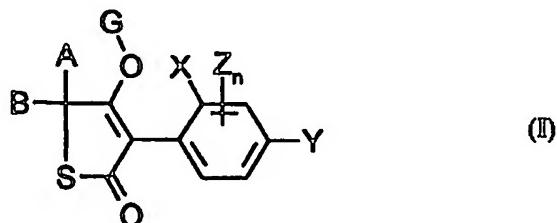
(54) Bezeichnung: **3-ARYL-4-HYDROXY- Δ^3 -DIHYDROTHIOPHENON-DERIVATE**

(57) Abstract

The invention concerns 3-aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophene derivatives of the formula (I) in which A, B, G, S, X, Y, Z and n are as defined in the description, methods of preparing them, intermediates used in their preparation and the use of the compounds of formula (I) as pest-control agents.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft nun neue 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I), in welcher A, B, G, S, X, Y, Z und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu ihrer Herstellung, neue Zwischenprodukte sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) als Schädlingsbekämpfungsmittel.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

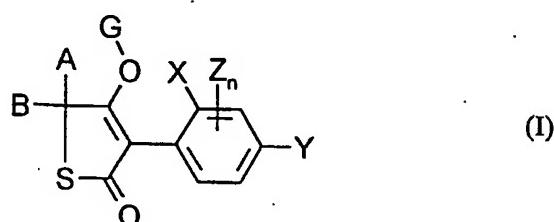
- 1 -

3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A 4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetrosäurederivate (wie z.B. 3-(3-Methylphenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2) ist ebenfalls in DE-A 4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1985, (8) 1567-8 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP 528 156 bekannt, jedoch ist die dort beschriebene Wirkung nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I)



gefunden,

- 2 -

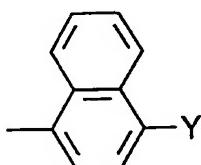
in welcher

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

5 n für eine Zahl von 0-3 steht, oder wobei die Reste X und Z gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind, den Naphthalinrest der Formel



bilden,

in welchem Y die oben angegebene Bedeutung hat,

A und B gleich oder verschieden sein können und für jeweils gegebenenfalls 10 einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Aryl, Aralkyl oder 15 Hetaryl stehen

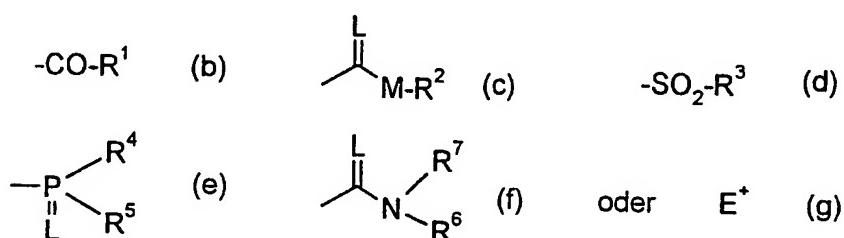
oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden, oder 20 worin

- 3 -

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen Cyclus stehen, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituierten gesättigten oder ungesättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



E[⊕] für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

10 L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatome unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht und

20 R² für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

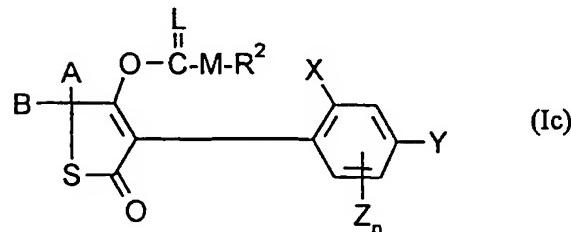
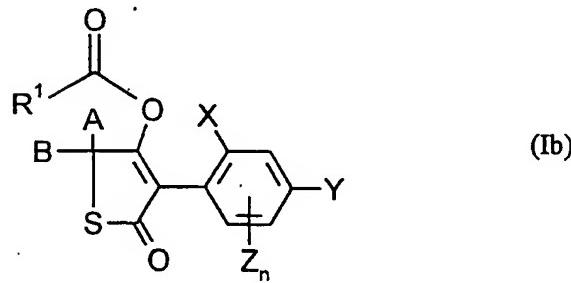
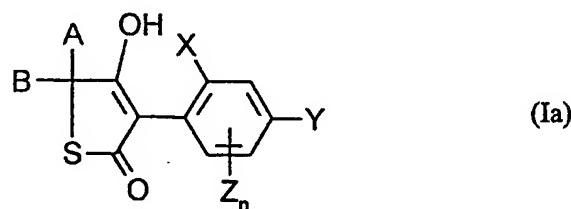
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl,

- 4 -

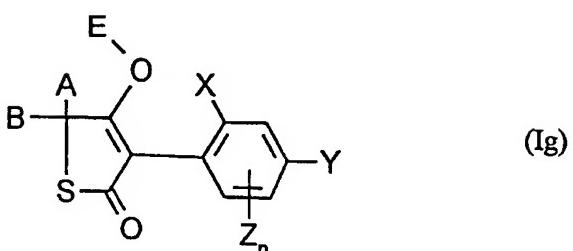
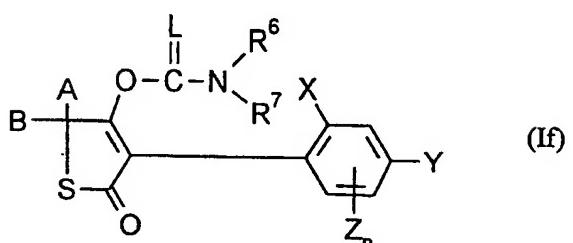
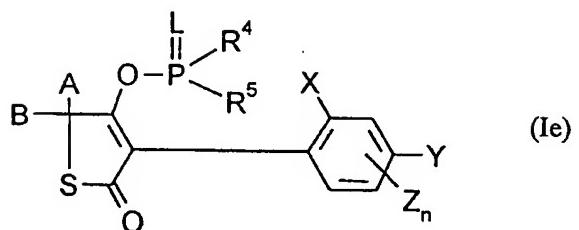
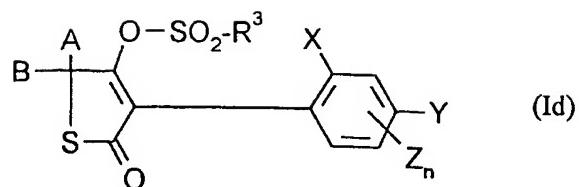
Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen
- oder R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Alkylenrest stehen.

- 10 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Ig):



- 5 -



5 worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

10 Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren fallen die Verbindungen der Formeln (Ia) - (Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden. Im folgenden wird der Einfachheit halber stets von Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Ig) gesprochen, obwohl sowohl die reinen

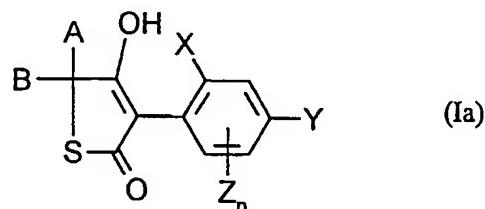
- 6 -

Verbindungen, als auch die Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren, enantiomeren und stereomeren Verbindungen gemeint sind.

Weiterhin wurde gefunden,

(A)

5 daß man 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (Ia)

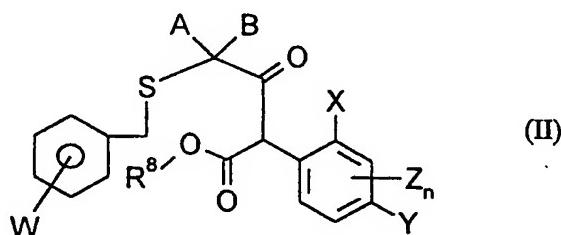


in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

10 β -Ketocarbonsäureester der Formel (II)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (insbesondere C₁-C₈-Alkyl) oder Alkoxy
(insbesondere C₁-C₈-Alkoxy),

- 7 -

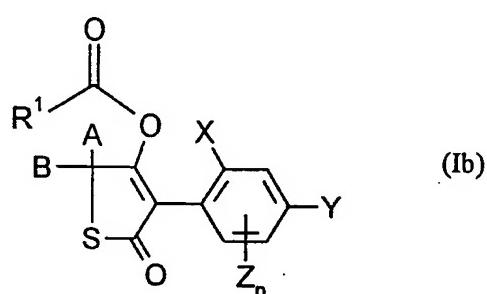
und

R^8 für Alkyl (insbesondere C₁-C₈-Alkyl) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert und

5 (B)

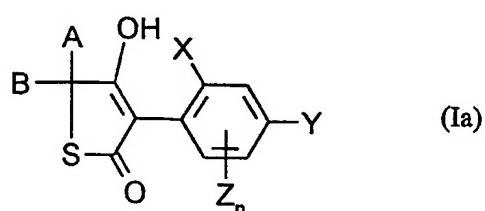
daß man Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

10 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)

- 8 -



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat

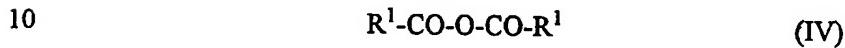
und

5 Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

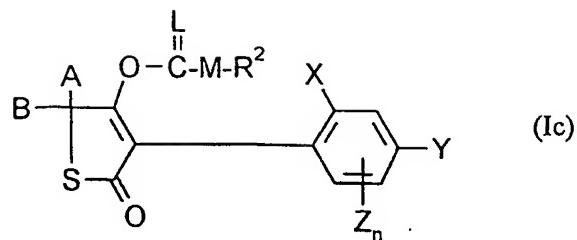
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels,

15 umsetzt und

(C)

daß man Verbindungen der Formel (Ic)

- 9 -



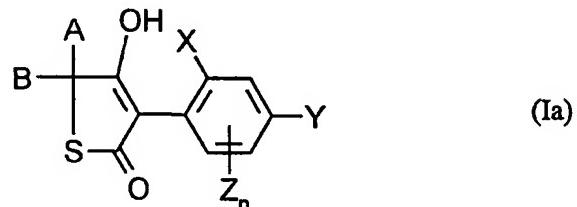
in welcher

A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,

L für Sauerstoff und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

10 mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der Formel (V)



in welcher

R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,

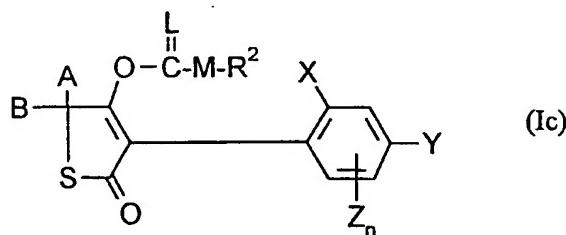
- 10 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, und

(D)

daß man Verbindungen der Formel (Ic)

5



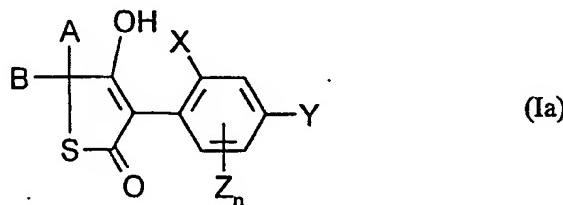
in welcher

A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

L für Schwefel und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



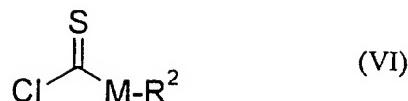
in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI)

- 11 -



in welcher

M und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder

- B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der
Formel (VII)



in welcher

10 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat

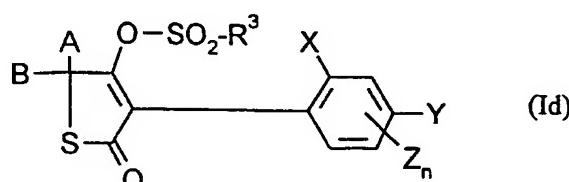
und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, umsetzt und

(E)

daß man Verbindungen der Formel (Id)

15

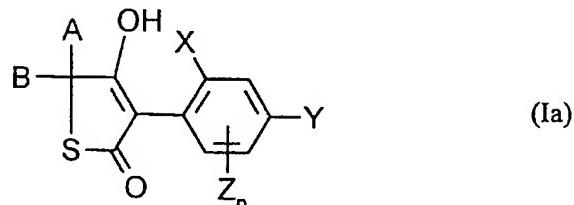


in welcher

A, B, X, Y, Z, R^3 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

- 12 -

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y und n die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII)



in welcher

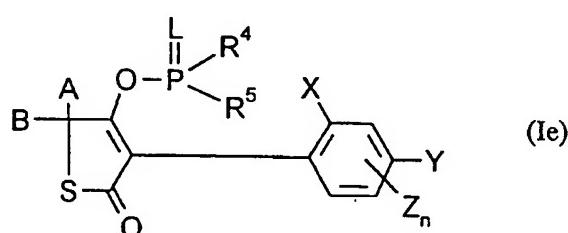
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
10 Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt, und

(F)

daß man Verbindungen der Formel (Ie)



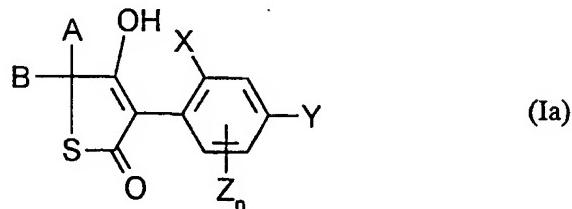
15 in welcher

- 13 -

A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

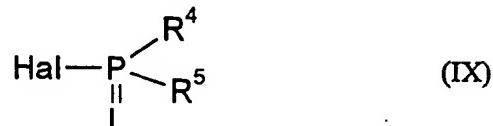
Verbindungen der Formel (Ia)



5 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX)



in welcher

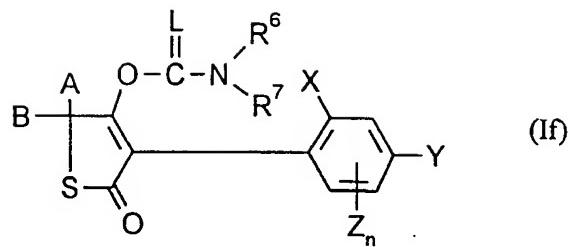
10 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, und

(G) daß man Verbindungen der Formel (If)

- 14 -

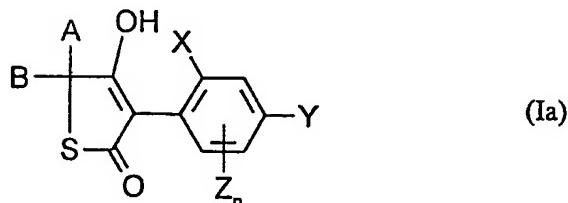


in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

5



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (X)



10

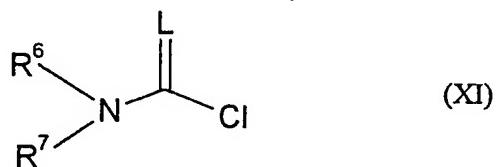
in welcher

R⁶ und L die oben angegebene Bedeutung hatgegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

oder

- 15 -

- β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XI)

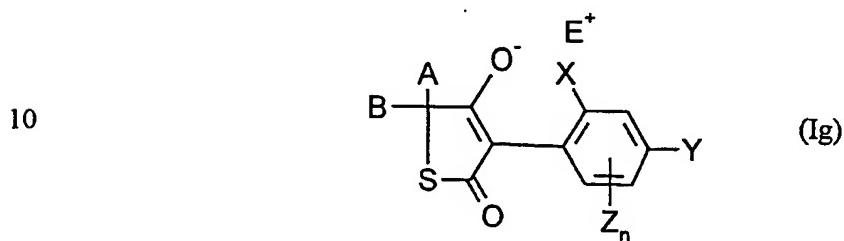


5 L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindermittels.

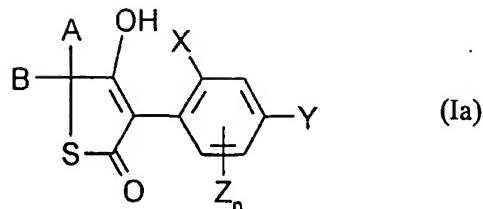
(H) daß man Verbindungen

(H) daß man Verbindungen der Formel (Ig)



in welcher
X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und E^+ für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumi-
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I_a)

- 16 -



in welcher

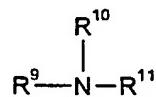
X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Metallhydroxiden, Metallalkoxiden oder Aminen der Formeln (XII) und (XIII)

5



(XII)



(XIII)

in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen, beispielsweise der Metalle Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium und

10 t für die Zahl 1 oder 2 steht und

R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

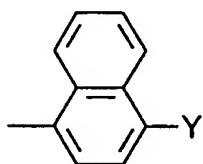
Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I) durch hervorragende akarizide und insektizide Wirkungen auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

- 17 -

- X steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl.
- Y steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl.
- 5 Z steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.
- n steht bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 3

oder die Reste X und Z stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind, für den Naphthalinrest der Formel



10 in welchem

Y die oben angegebene Bedeutung hat.

A und B stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfache oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

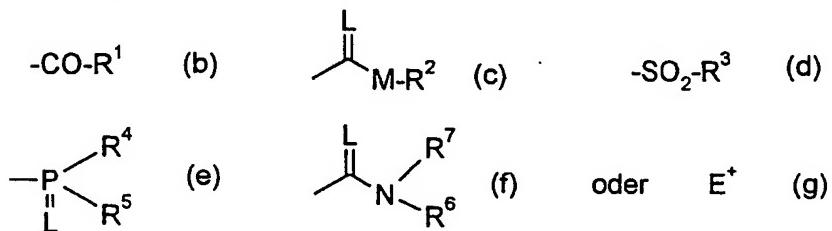
20 oder

- 18 -

A und B stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring oder

A und B stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₃-C₈-gliedrigen Ring, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituierten gesättigten oder einfach ungesättigten C₅-C₇-Ring stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

- E⁺ für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- 20 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Al-

- 19 -

kenyl, $C_1\text{-}C_8\text{-Alkoxy-C}_1\text{-}C_8\text{-alkyl}$, $C_1\text{-}C_8\text{-Alkylthio-C}_1\text{-}C_8\text{-alkyl}$, $C_1\text{-}C_8\text{-Polyalkoxy-C}_2\text{-}C_8\text{-alkyl}$ oder gegebenenfalls durch Halogen oder $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$ substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom unterbrochen sein kann,

5 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-}C_6\text{-Alkoxy}$, $C_1\text{-}C_6\text{-Halogenalkyl}$ oder $C_1\text{-}C_6\text{-Halogenalkoxy}$ substituiertes Phenyl,

10 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-}C_6\text{-Alkoxy}$, $C_1\text{-}C_6\text{-Halogenalkyl}$ oder $C_1\text{-}C_6\text{-Halogenalkoxy}$ substituiertes Phenyl- $C_1\text{-}C_6\text{-alkyl}$,

für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$ substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl,

für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$ substituiertes Phenoxy- $C_1\text{-}C_6\text{-alkyl}$ oder

15 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Amino oder $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$ substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy- $C_1\text{-}C_6\text{-alkyl}$.

R^2 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes $C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl}$, $C_2\text{-}C_{20}\text{-Alkenyl}$, $C_1\text{-}C_8\text{-Alkoxy-C}_2\text{-}C_8\text{-alkyl}$ oder $C_1\text{-}C_8\text{-Polyalkoxy-C}_2\text{-}C_8\text{-alkyl}$, für gegebenenfalls durch Halogen, $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes $C_3\text{-}C_8\text{-Cycloalkyl}$ oder

25 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, $C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-}C_6\text{-Alkoxy}$ oder $C_1\text{-}C_6\text{-Halogenalkyl}$ substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R^3 , R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen sub-

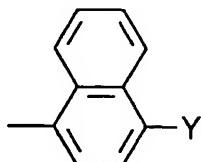
- 20 -

stituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkinylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylenrest.

- X steht besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl.
- Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl.
- Z steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy.
- n steht besonders bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 2.

oder die Reste X und Z stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind, für den Naphthalinrest der Formel



25 in welchem

- 21 -

Y die oben angegebene Bedeutung hat.

A und B stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkyl-thio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

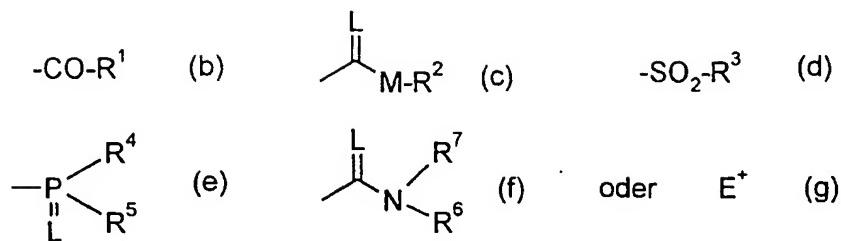
oder

A und B stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring, oder

A und B stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₄-C₇-gliedrigen Ring, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Fluor oder Chlor substituierten gesättigten oder ungesättigten C₅-C₆-Ring stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 22 -



in welchen

E⁺ für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

für gegebenenfalls einfach bis fünffach gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Pyridyl, Thienyl, Furanyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl,

- 23 -

für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-, Pyrimidyl-oxy- oder Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl.

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

10 für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

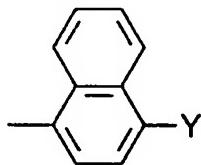
R³, R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkinylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio.

25 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis fünffach gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen C₄-C₆-Alkylenrest.

30 X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.

- 24 -

- Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.
- Z steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy.
- n steht ganz besonders bevorzugt für eine Zahl 0 oder 1
- oder die Reste X und Z stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind für den Rest der Formel



10 in welchem Y die oben angegebene Bedeutung hat.

A und B stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkyl-thio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl

15 20 oder

A und B stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor,

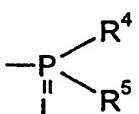
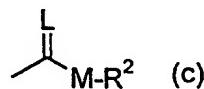
- 25 -

Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkylthio oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring oder

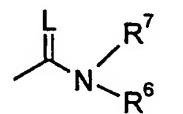
5 A und B stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₃-C₆-gliedrigen Ring, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor oder Chlor substituierten gesättigten oder ungesättigten C₅-C₆-Ring stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

10

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



(e)



oder E⁺ (g)

15 in welchen

E⁺ für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

20 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkyl-thio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ring-

- 26 -

atomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

5 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Nitro substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl,

10 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyl, Thienyl oder Furanyl,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

15 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

20 oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

25 R³, R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-

- 27 -

amino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio oder 5 C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, 10 gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl 15 oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen C₄-C₆-Alkylenrest.

Dabei sind die stereoisomerenreinen Formen (Diastereomere, Enantiomere) sowie Gemische der Stereoisomeren von Verbindungen der Formel (I) jeweils eingeschlossen.

Kohlenwasserstoffreste können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in 20 Alkoxy oder Alkenylthio, jeweils soweit möglich, geradkettig oder verzweigt sein.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

25 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

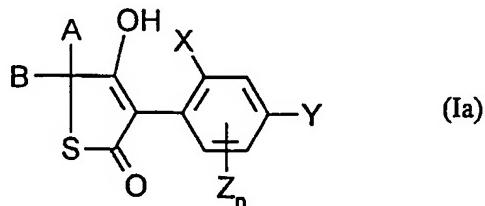
- 28 -

Erfnungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

5 Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

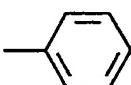
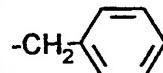
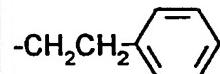
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (Ia) genannt:

10



- 29 -

Tabelle 1

A	B	X	Y	Z _n
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₄		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₇ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃

- 30 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n
-CH ₂ -CHCH ₃ (CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
$\begin{array}{c} -\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{(CH}_2)_2- \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{(CH}_2)_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{(CH}_2)_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{(CH}_2)_2- \\ \\ \text{i-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃

- 31 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃
-CH ₃	-CH ₃	Cl	Cl	H
-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	Cl	H
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	Cl	Cl	H
-CF ₃	-CH ₃	Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₄ -		Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₆ -		Cl	Cl	H
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₂ -CH—(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₂ -CH—(CH ₂) ₂ - i-C ₃ H ₇		Cl	Cl	H
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	Cl	H
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	Cl	H
-(CH ₂)-CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		Cl	Cl	H

- 32 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n
-CH ₃	-CH ₃	Cl	H	6-Cl
-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	H	6-Cl
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	Cl	H	6-Cl
-CF ₃	-CH ₃	Cl	H	6-Cl
-(CH ₂) ₄ -		Cl	H	6-Cl
-(CH ₂) ₅ -		Cl	H	6-Cl
-(CH ₂) ₆ -		Cl	H	6-Cl
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		Cl	H	6-Cl
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		Cl	H	6-Cl
$-(CH_2)_2-CH-\overset{C_2H_5}{\underset{ }{ }}-(CH_2)_2-$		Cl	H	6-Cl
$-(CH_2)_2-CH-\overset{i-C_3H_7}{\underset{ }{ }}-(CH_2)_2-$		Cl	H	6-Cl
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	H	6-Cl

- 33 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n
-CH ₃	-CH ₃	Cl	H	6-F
-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	H	6-F
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	Cl	H	6-F
-CF ₃	-CH ₃	Cl	H	6-F
-(CH ₂) ₄ -		Cl	H	6-F
-(CH ₂) ₅ -		Cl	H	6-F
-(CH ₂) ₆ -		Cl	H	6-F
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		Cl	H	6-F
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		Cl	H	6-F
$-(CH_2)_2-CH-\begin{array}{c} \\ C_2H_5 \end{array}-CH_2-$		Cl	H	6-F
$-(CH_2)_2-CH-\begin{array}{c} \\ i-C_3H_7 \end{array}-CH_2-$		Cl	H	6-F
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	H	6-F

- 34 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -CH C ₂ H ₅ —(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -CH i-C ₃ H ₇ —(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	H

- 35 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

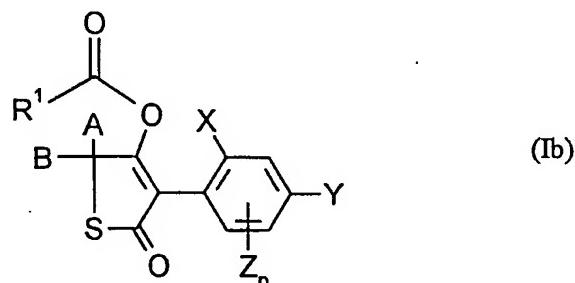
A	B	X	Y	Z _n
-CH ₃	-CH ₃	Cl	F	H
-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	F	H
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	Cl	F	H
-CF ₃	-CH ₃	Cl	F	H
-(CH ₂) ₅ -		Cl	F	H
-(CH ₂) ₅ -		Cl	F	H
-(CH ₂) ₆ -		Cl	F	H
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		Cl	F	H
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		Cl	F	H
-(CH ₂) ₂ -CH- C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		Cl	F	H
-(CH ₂) ₂ -CH- i-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Cl	F	H
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	F	H

- 36 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n
-CH ₃	-CH ₃	-Cl	-CF ₃	6-Cl
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-Cl	-CF ₃	6-Cl
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-Cl	-CF ₃	6-Cl
-CF ₃	-CH ₃	-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₄ -		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₅ -		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₆ -		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₂ -CH—(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₂ -CH—(CH ₂) ₂ - i-C ₃ H ₇		-Cl	-CF ₃	6-Cl
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		-Cl	-CF ₃	6-Cl

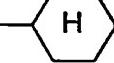
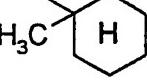
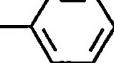
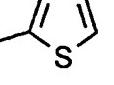
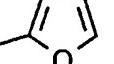
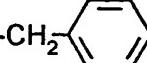
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (Ib) genannt (Tabelle 2):

**Tabelle 2**

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃

- 38 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ (CH-OCH ₃) ₂
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	

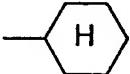
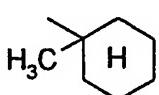
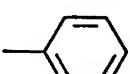
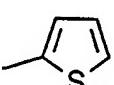
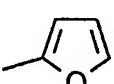
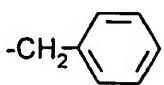
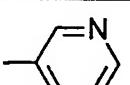
- 39 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-C(CH ₂ Cl) ₂

- 40 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	

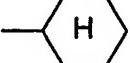
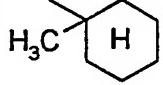
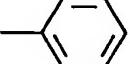
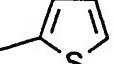
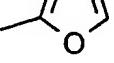
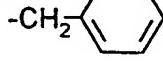
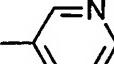
- 41 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃

- 42 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	

- 43 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃	

- 44 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

- 45 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C(CH ₃) ₄ C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃	

- 46 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

- 47 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃	

- 48 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		△
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

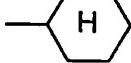
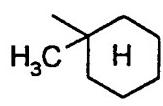
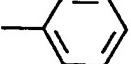
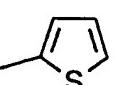
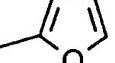
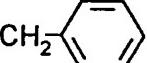
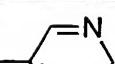
- 49 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃	

- 50 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		-CH=C(CH ₃) ₂
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

- 51 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃	

- 52 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		△
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	H ₃ C	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

- 53 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃

- 54 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃	
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

- 55 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₃	

- 56 -

Tabelle 2 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	R ¹
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OCH ₃	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃)-(CH-OCH ₃) ₂	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		
-CH ₂ -[CH(CH ₃)] ₂ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃		

- 57 -

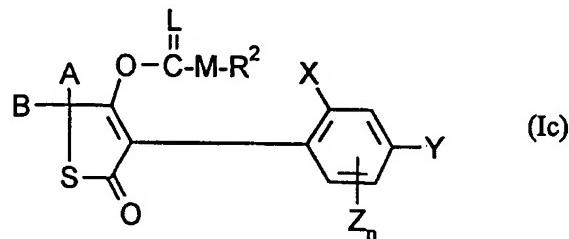
Tabelle 3

Die Tabelle 3 enthält die Verbindungen der Formel (Ib), in welcher A, B und R¹ die in der Tabelle 2 genannten Bedeutungen haben und X und Y jeweils für Chlor stehen und Z_n für Wasserstoff steht.

5 **Tabelle 4**

Die Tabelle 4 enthält die Verbindungen der Formel (Ib), in welcher A, B und R¹ die in der Tabelle 2 genannten Bedeutungen haben und X und Y jeweils für CH₃ stehen und Z_n für Wasserstoff steht.

10 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (Ic) genannt (Tabelle 5):



- 58 -

Tabelle 5

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₃

- 59 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-C ₂ H ₅

- 60 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃) ₂

- 61 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂

- 62 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-CF ₃	-CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₆ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH- C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH- OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅

- 63 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ - 

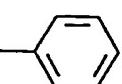
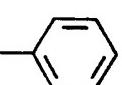
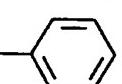
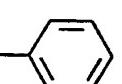
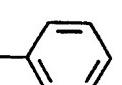
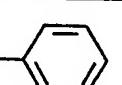
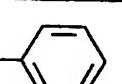
- 65 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	-CH ₂ -CH- _{C₄H₉} _{C₂H₅}

- 66 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	O	

- 67 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-C ₂ H ₅

- 68 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH(CH ₃) ₂

- 69 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂

- 70 -

Tabelle 5 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	L	M	R ²
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	O	S	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃

Tabelle 6

Die Tabelle 6 enthält die Verbindungen der Formel (Ic), in welcher A, B, L, M und R² die in der Tabelle 5 genannten Bedeutungen haben und X und Y jeweils für Chlor stehen und Z_n für Wasserstoff steht.

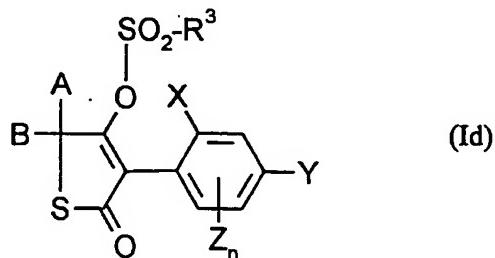
5

Tabelle 7

Die Tabelle 7 enthält die Verbindungen der Formel (Ic), in welcher A, B, L, M und R² die in der Tabelle 5 genannten Bedeutungen haben und X und Y jeweils für CH₃ stehen und Z_n für Wasserstoff steht.

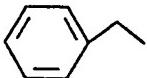
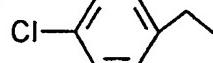
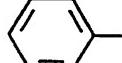
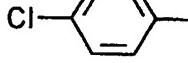
10

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (Id) genannt:



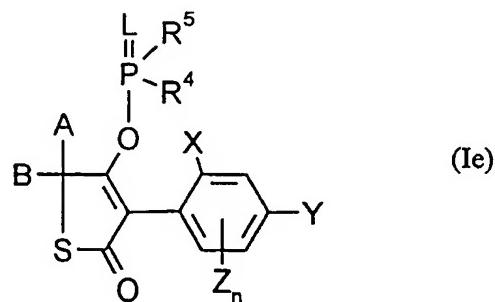
- 72 -

Tabelle 8

A	B	X	Y	Z _n	R ³
-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	

- 73 -

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (Ie) genannt:



5

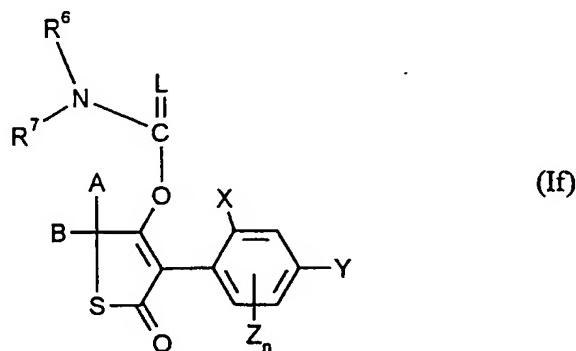
Tabelle 9

10

A	B	X	Y	Z _n	L	R ⁴	R ⁵
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CF ₃ CH ₂ O-	CH ₃	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O--	C ₂ H ₅ -S-	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	(CH ₃) ₂ CH-S-	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	C ₂ H ₅ — CH—S— CH ₃	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O-	C ₂ H ₅ -S-	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O-	(CH ₃) ₂ CH-S-	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ — CH—S— CH ₃	

- 74 -

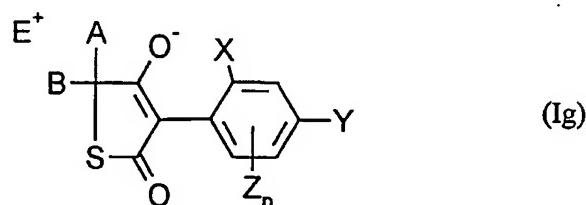
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (If) genannt (Tabelle 10):

5 Tabelle 10

A	B	X	Y	Z _n	L	R ⁶	R ⁷
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -	CH ₃ -	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃ -	CH ₃ -	
-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₂ -CHCH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
10	-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
	-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₅ -	
	-(CH ₂) ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S		C ₂ H ₅ -

- 75 -

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on-Derivate der Formel (Ig) genannt (Tabelle 11):

5 Tabelle 11

A	B	X	Y	Z _n	E
-CH ₃	CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	NH ₄
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
10 -CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
-(CH ₂) ₄ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
-(CH ₂) ₅ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
-(CH ₂) ₆ -		-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na
15 -CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na	
-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na	
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na	
-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	Na	

Tabelle 11 - Fortsetzung

A	B	X	Y	Z _n	E
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
-CF ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃
	-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ NH ₃

Tabelle 12

Die Tabelle 12 enthält die Verbindungen der Formel (Ig), in welcher A, B und E die in der Tabelle 11 genannten Bedeutungen haben und X und Y jeweils für Chlor stehen und Z_n für Wasserstoff steht.

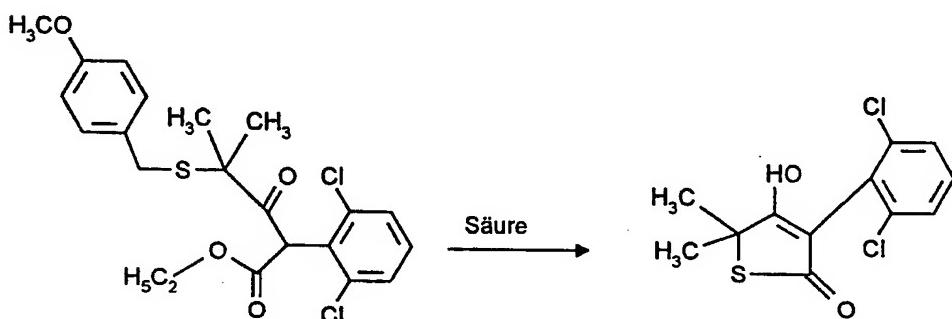
5

Tabelle 13

Die Tabelle 13 enthält die Verbindungen der Formel (Ig), in welcher A, B und E die in der Tabelle 11 genannten Bedeutungen haben und X und Y jeweils für CH₃ stehen und Z_n für Wasserstoff steht.

10

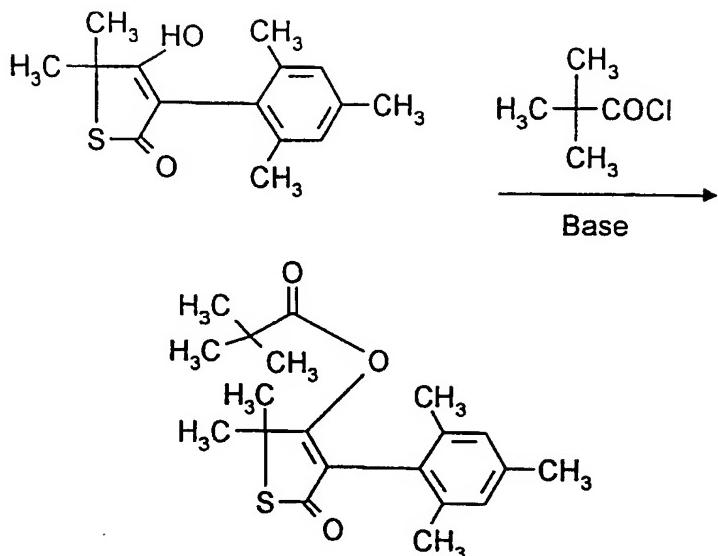
Verwendet man gemäß Verfahren (A) 2-(2,6-Dichlorphenyl)-4-(4-methoxy)-benzyl-mercanto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



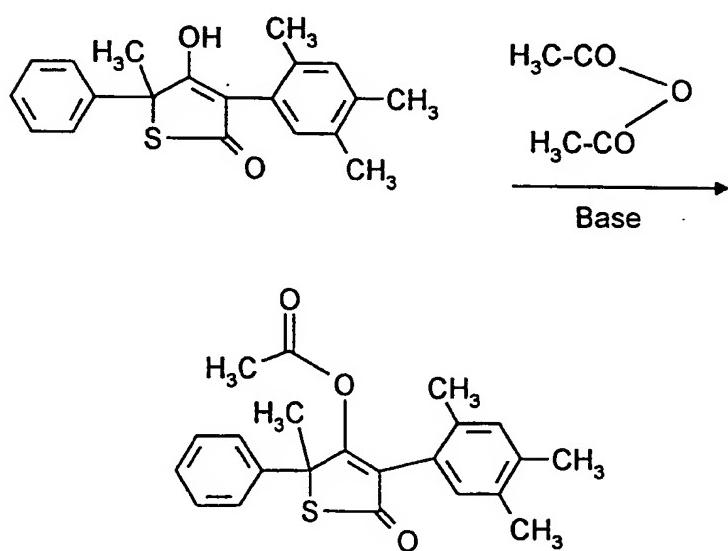
15

Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

- 78 -

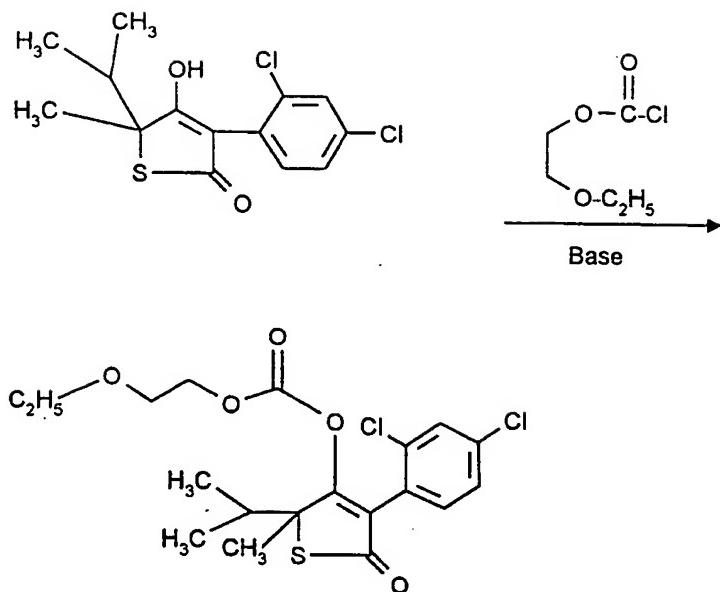


Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante B) 3-(2,4,5-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5-methyl-5-phenyl- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch 5 folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



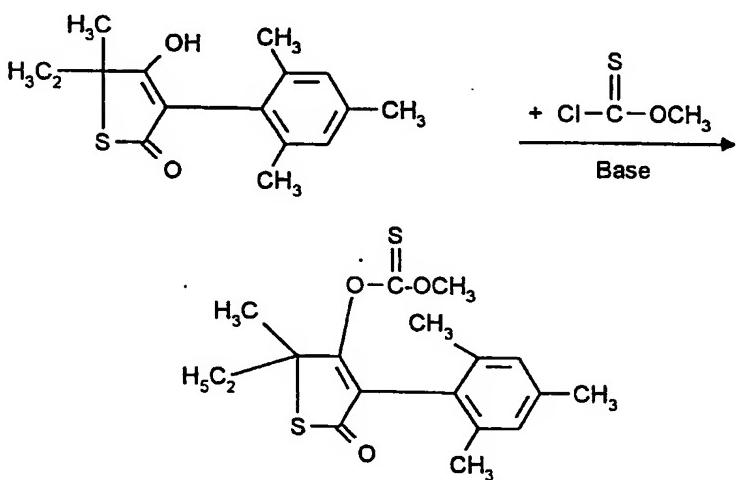
Verwendet man gemäß Verfahren C 3-(2,4-Dichlorophenyl)-4-hydroxy-5-isopropyl-5-methyl- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch 10 folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

- 79 -



Verwendet man gemäß Verfahren (D_a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5-ethyl-5-methyl- Δ^3 -dihydro-thiophen-2-on und Chlormonothioameisäuremethyl-ester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

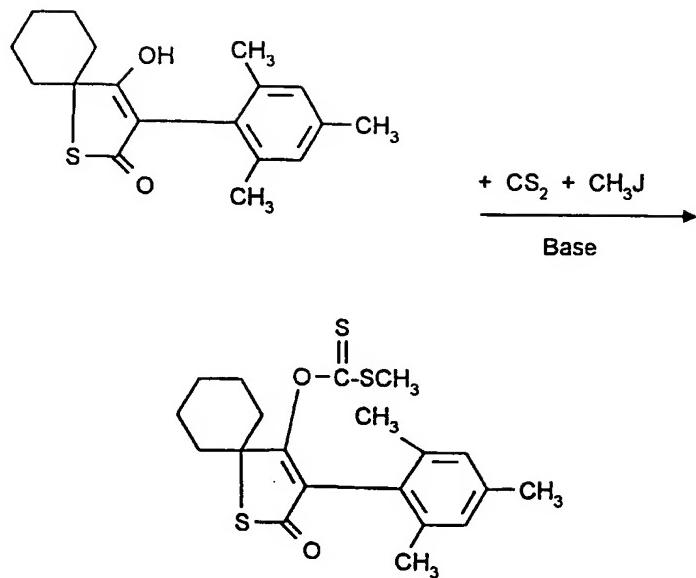
5



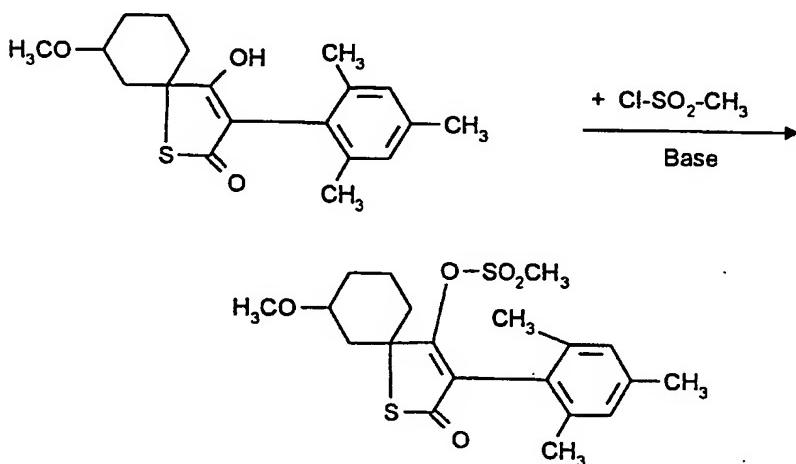
Verwendet man gemäß Verfahren (D_b) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5,5-pentamethylene- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

10

- 80 -

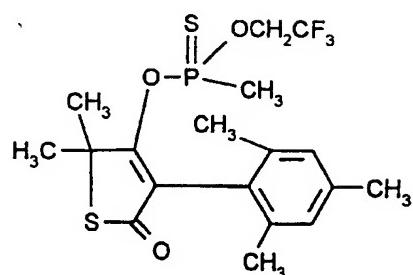
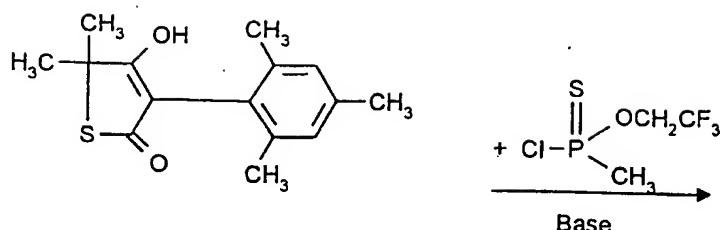


Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5-(3-methoxy)-pentamethylen- Δ^3 -dihydrothiophen-2-on und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



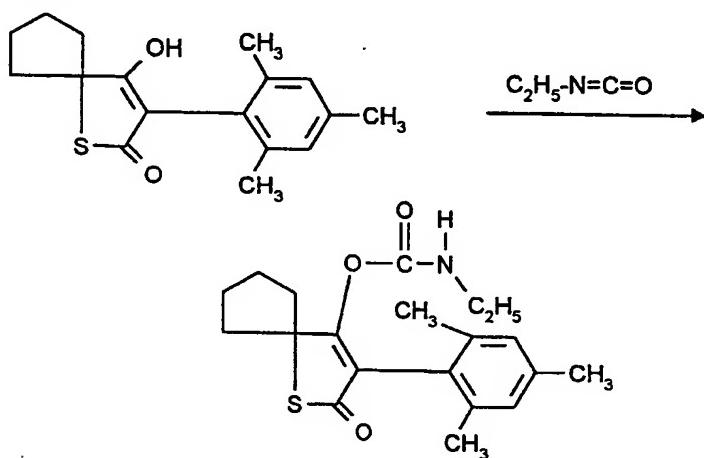
Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -dihydro-thiophen-2-on und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 81 -



Verwendet man gemäß Verfahren (G_a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5-tetramethylene- Δ^3 -dihydro-thiophen-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

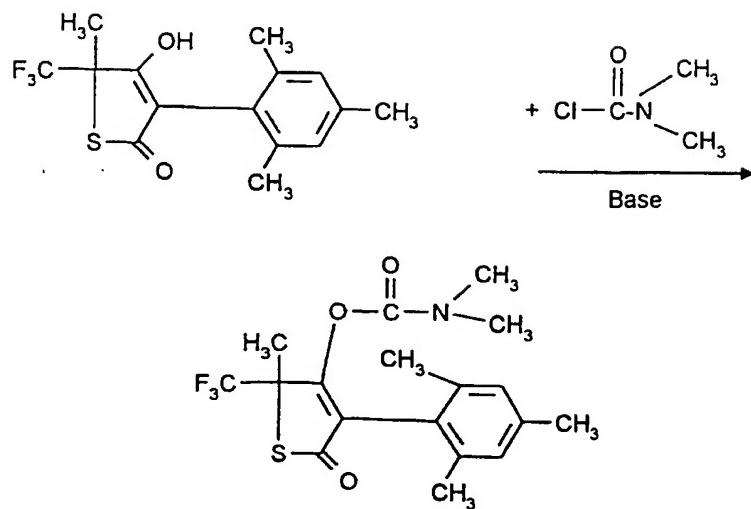
5



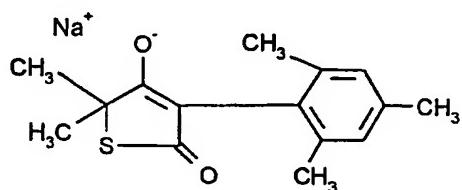
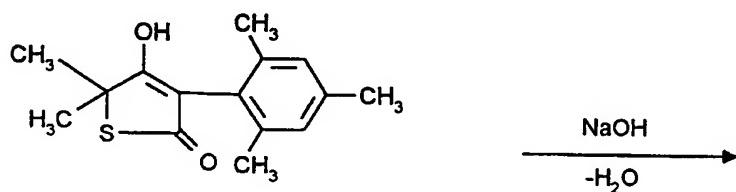
10

Verwendet man gemäß Verfahren (G_b) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5-trifluormethyl-5-methyl- Δ^3 -dihydro-thiophen-2-on und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

- 82 -

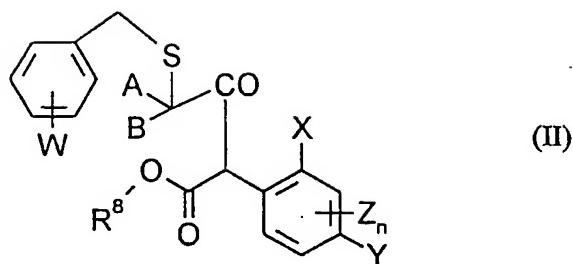


Verwendet man gemäß Verfahren (H) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-hydroxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -dihydro-thiophen-2-on und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wieder-
gegeben werden:



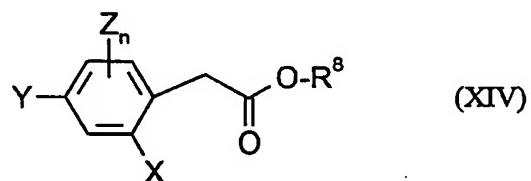
Die bei dem obigen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

- 83 -



in welcher

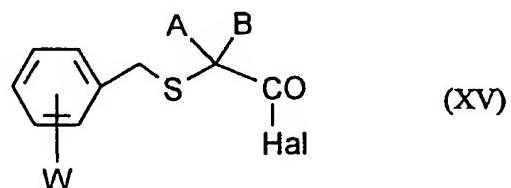
A, B, W, X, Y, Z, n und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben, sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen. Man erhält z.B. 2-Aryl-4-S-benzyl- β -ketocarbonsäureester der Formel (II), wenn man Arylessigsäureester der Formel (XIV)



in welcher

X , Y , Z , R^8 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XV)



in welcher

A, B und W die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,

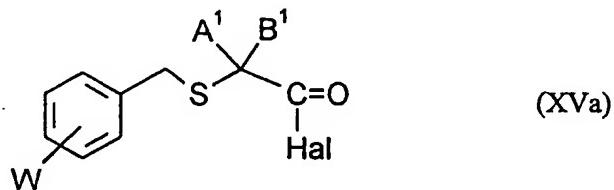
- 84 -

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Verbindungen der Formel (XIV) sind literaturbekannt, leicht verfügbar, teilweise käufliche Verbindungen.

- 5 Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XVa)



in welcher

- 10 W die oben angegebene Bedeutung hat

Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht und

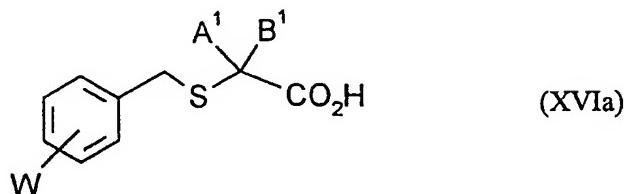
- 15 A¹ und B¹ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden, oder worin

- 20 A¹ und B¹ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen Cyclus stehen, bei dem Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituierten gesättigten oder ungesättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

sind neu.

- 85 -

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVa), wenn man Benzylthiocarbonäuren der Formel (XVIa)

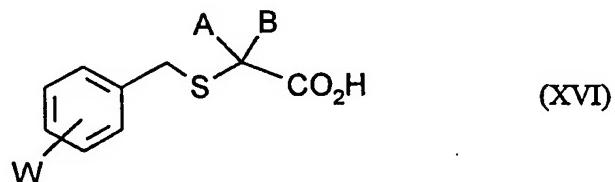


in welcher

5 A¹, B¹ und W die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, wie beispielsweise Phosgen, Phosphortri- oder -pentachlorid oder -bromid oder Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen -30°C und 150°C, bevorzugt zwischen -20°C und 100°C umgesetzt (siehe z.B. J. Antibiotics (1983), 26, 10 1589).

Die Benzylthiocarbonsäuren der Formel (XVI)



in welcher

15 A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind zum Teil bekannt.

Man erhält die Benzylthiocarbonsäuren der Formel (XVI) beispielsweise, wenn man Carbonsäureester der Formel (XVII),

- 86 -

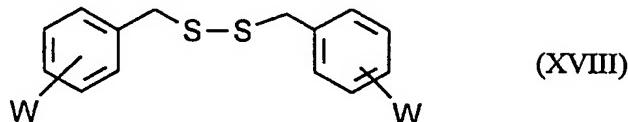


in welcher

A, B und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Disulfiden der Formel (XVIII)

5



in welcher

W die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Tetrahydrofuran und/oder n-Hexan und in Gegenwart von Basen wie beispielsweise Natriumhydrid, Lithiumdiisopropylamid oder Kalium-tert.-butylat, umsetzt.

10 Dabei geht man im allgemeinen so vor, daß zunächst aus dem Ester der Formel (XVII) durch Reaktion mit der Base in einem geeigneten Verdünnungsmittel gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu -80°C das entsprechende Anion gebildet wird. Dann setzt man das Disulfid der Formel (XVIII) zu und läßt die Reaktion 15 mischung bei Temperaturen von -20°C bis 50°C abreagieren (siehe z.B. J. Med. Chem. (1988), 31, 2199).

Die Verbindungen der Formeln (XVII) und (XVIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

20 Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II) in welcher A, B, W, X, Y, Z, n und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Säuren intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

- Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.
- 10 Als Säuren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.
- 15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.
- 20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.
- 25 Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.
- 30 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie

5 Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

10 Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloclide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) umsetzt.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

30 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man

bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V) umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBC, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Ausgangsverbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die

- 90 -

Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfundungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

5 Bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

10 Beim Herstellungsverfahren D_a setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisen-säureester der Formel (VII) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

15 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

20 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung der Formel (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

25 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

- 91 -

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

5 Beim Herstellungsverfahren D_B setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

10 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (II) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (II) solange mit Schwefelkohlenstoff um bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

15 Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VIII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

20 Beim Herstellungsverfahren E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (VIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

25 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das

- 92 -

Enolatsalz der Verbindung der Formel (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, 5 Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

10 Beim Herstellungsverfahren E) kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J. Spillane et. al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel a) 0,3 bis 1,5 mol Sulfonsäurechlorid VIII, bevorzugt 1,0 mol bei 0° bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

15 Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

20 Beim Herstellungsverfahren F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie) auf 1 Mol der Verbindung der Formel (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C.

25 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

- 93 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

10 Beim Herstellungsverfahren G_a) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Isocyanat bzw. Isothiocyanat der Formel (X) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

15 Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinnlaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

20 Beim Herstellungsverfahren G_B) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocabamidsäurechlorid der Formel (XI) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

25 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das

Enolatsalz der Verbindung der Formel (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, 5 Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel 10 (Ia) mit Metallverbindungen der Formel (XII) oder Aminen der Formel (XIII) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das 15 erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) bzw. (XII) oder (XIII) im allgemeinen in 20 angenähert äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im allgemeinen geht man so vor, daß man zur Aufarbeitung das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittel einengt.

Beispielhaft seien folgende Verbindungen der Formel (II) genannt:
25 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-methylester
2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-4-methyl-3-oxo-hexancarbon-säuremethylester
30 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,5-(dimethyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-hexan-carbonsäuremethylester

- 95 -

- 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-tetramethylen-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-pentamethylen-buttersäuremethylester
5 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-hexamethylen-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-(2-methylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-(3-methylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-10 3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-(3-ethylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,4-[3-(1-methyl)ethylpentamethylen]-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester
15 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-4,4-(3-methoxypenta-methylen)-3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-4-methyl-3-oxo-valeriansäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-4-methyl-3-oxo-hexan-carbonsäuremethylester
20 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,5-(dimethyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-hexancarbonsäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-tetramethylen-buttersäuremethylester
25 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-pentamethylen-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,4-hexamethylen-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,4-(2-methylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-30 3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,4-(3-methylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-tetramethylen-buttersäuremethylester
35 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,4-[3-(1-methyl)ethylpentamethylen]-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-buttersäuremethylester

- 96 -

- 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-4,4-(3-methoxypenta-methylen)-3-oxo-buttersäuremethylester
- 4-(4-Methoxybenzylpercapto)-4-methyl-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-valerian-säuremethylester
- 5 4-(4-Methoxybenzylmercapto)-4-methyl-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-hexan-carbonsäuremethylester
- 4,5-(Dimethyl)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-hexancarbonsäuremethylester
- 4-(4-Methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-tetramethylen-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-buttersäuremethylester
- 10 4,4-Hexamethylen-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-buttersäuremethylester
- 4-(4-Methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-pentamethylen-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-buttersäuremethylester
- 15 4,4-(2-Methylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-2-(2,4,6-tri-methylphenyl)-buttersäuremethylester
- 4,4-(3-Methylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-2-(2,4,6-tri-methylphenyl)-buttersäuremethylester
- 4,4-(3-Ethylpentamethylen)-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-2-(2,4,6-tri-methylphenyl)-buttersäuremethylester
- 20 4,4-[3-(1-Methyl)ethylpentamethylen]-4-(4-methoxybenzylmercapto)-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-buttersäuremethylester
- 4-(4-Methoxybenzylmercapto)-4,4-(3-methoxypentamethylen)-3-oxo-2-(2,4,6-tri-methylphenyl)-buttersäuremethylester.
- 25 Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:
- 30

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spec.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

- 5 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea madera*e, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

- 10 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

- 15 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

- 20 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Làodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.

- 25 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.

Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpcapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Bruchidius obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niplus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxyx spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptuta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes

- 99 -

spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp.; Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

5 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzen-schädigenden Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe oder die Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) oder gegen die Obstbaummilbe (*Panonychus ulmi*) einsetzen.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeigen außerdem auch eine fungizide Wirksamkeit, beispielsweise gegen *Pyricularia oryzae* an Reis.

15 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

20 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächen-aktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

25 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Al-kylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasser-stoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethyl-

- 100 -

- 5 sulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
- 10 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 15 20 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.
- 25 30 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
- 30 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus den Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien,

- 101 -

Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..

5 Genannt seien die folgenden Verbindungen:

- Acrinathrin, Alphamethrin, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Brofenprox, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropothrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluvalinate, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyresmethrin, Pyrethrum, Silafluofen,
10 Tralomethrin, Zetamethrin,
- Alanycarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cartap, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxy carb, Isoproc carb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Terbam, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb,
- 15 Acephate, Azinphos A, Azinphos M, Bromophos A, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cyanophos. Demeton M, Demeton-S-methyl, Demeton S, Diazinon, Dichlorvos, Dicliphos, Dichlorfenthion, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Ethion, Etriphos, Fenitrothion, Fenthion, Fonophos, Formothion, Heptenophos, Iprobenfos, Isazophos, Isoxathion, Phorate, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Methacrifos, Methamidophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Phenthroate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phoshamdon, Phoxim, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Propaphos, Prothiophos, Prothoate, Pyraclophos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tetrachlorvinphos, Temephos, Thiometon, Thionazin, Trichlorfon, Triazophos, Vamidothion,
- Buprofezin, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Pyriproxyfen, Tebufenozide, Teflubenzuron, Triflumuron,
- 30 Imidacloprid, Nitenpyram, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid (NI-25),

- 102 -

Abamectin, Amitrazin, Avermectin, Azadirachtin, Bensultap, Bacillus thuringiensis, Cyromazine, Diafenthiuron, Emamectin, Ethofenprox, Fenpyrad, Fipronil, Flufenprox, Lufenuron, Metaldehyd, Milbemectin, Pymetrozine, Tebufenpyrad, Triazuron,

5 Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Chlorethoxyfos, Cloethocarb, Disulfoton, Ethophrophos, Etriphosphos, Fenamiphos, Fipronil, Fonofos, Fosthiazate, Furathiocarb, HCH, Isazophos, Isofenphos, Methiocarb, Monocrotophos, Nitenpyram, Oxamyl, Phorate, Phoxim, Prothiofos, Pyrachlofos, Sebufos, Silafluofen, Tebupirimphos, Tefluthrin, Terbufos, Thiodicarb, Thiafenoxy,

10 Azocyclotin, Butylpyridaben, Clofentezine, Cyhexatin, Diafenthiuron, Diethion, Emamectin, Fenazaquin, Fenbutatin Oxide, Fenothiocarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroximate, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Fluvalinate, Fubfenprox, Hexythiazox, Ivermectin, Methidathion, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, Phosalone, Profenofos, Pyraclofos, Pyridaben, Pyrimidifen, Tebufenpyrad, 15 Thuringiensin, Triarathene sowie 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril (AC 303630).

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv sein muß.

25 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse,

Haarlinge, Federlinge, Flöhe. Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Zecken, wie beispielsweise *Boophilus microplus*.

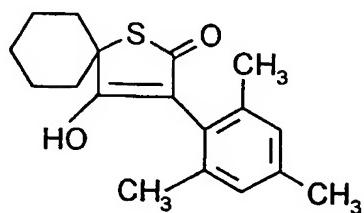
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfache Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halfttern, Markierungsvorrichtungen usw.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe werden durch die folgenden Beispiele veranschaulicht:

Herstellungsbeispiele:Beispiel (Ia-1)

4-Hydroxy-1-thia-3-mesyl-spiro[4,5]dec-3-en-2-on



5 68 g 4-(4-Methoxybenzylmercapto)-3-oxo-4,4-pentamethylen-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-buttersäure werden in 200 ml Trifluoressigsäure gelöst und unter Rückfluß eine Stunde gekocht. Dann wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand (schwarzes Öl) in Ether (200 ml) und Wasser (1 l) aufgenommen. Man gibt dann NaOH bis pH 14 zu und dekantiert. Die wäßrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert und mit Ether extrahiert (zweimal 200 ml). Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4) und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert im Hochvakuum. Die Kristalle werden mit wenig Cyclohexan gewaschen.

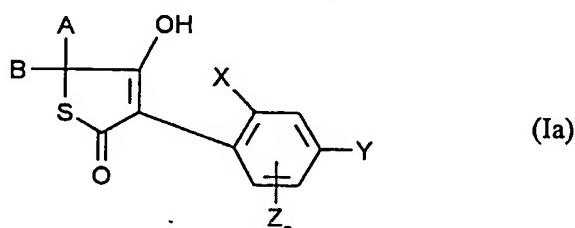
Weißer Feststoff, Fp.: 224°C

Ausbeute: 23,5 g (62 %)

15 $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1,25-2,00 (m, 8H); 2,15 (s, 6H); 2,20 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 6,95 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 19,6, 21,1, 24,7, 24,8, 35,9, 60,7, 114,5, 124,5, 128,7, 138,4, 138,8, 180,0, 193,5.

20 Analog zu Beispiel (Ia-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (Ia) hergestellt:



- 105 -

Tabelle 14

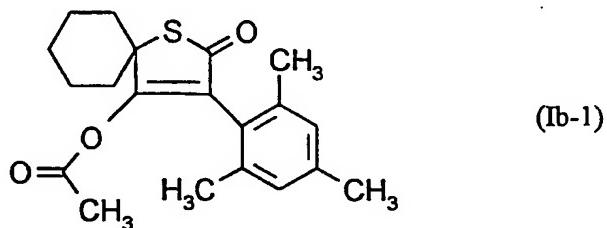
Bsp. Nr.	A	B	X	Z _n	Y	Fp.
Ia-2		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	172
Ia-3	-(CH ₂) ₅ -		Cl	H	Cl	245
Ia-4	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ (CH ₂) ₂ -		CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	178
Ia-5	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	H	Cl	249
Ia-6	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	224
Ia-7	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Cl	H	Cl	248
Ia-8			CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	225
Ia-9			Cl	H	Cl	268
Ia-10		CH ₃	Cl	H	Cl	248
Ia-11	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	H	CH ₃	199
Ia-12	-(CH ₂) ₆ -		CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	220
Ia-13	-(CH ₂) ₆ -		Cl	H	Cl	236
Ia-14	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	211
Ia-15	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	H	CH ₃	156
Ia-16	-(CH ₂) ₄ -		Cl	H	Cl	198
Ia-17	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ (CH ₂) ₂ -		-(CH=CH) ₂ -		H	224
Ia-18	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		-(CH=CH) ₂ -		H	224
Ia-19	-(CH ₂) ₅ -		-(CH=CH) ₂ -		H	215

- 106 -

Bsp. Nr.	A	B	X	Z _n	Y	Fp.
Ia-20			CH ₃	H	CH ₃	222
Ia-21	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	H	CH ₃	208

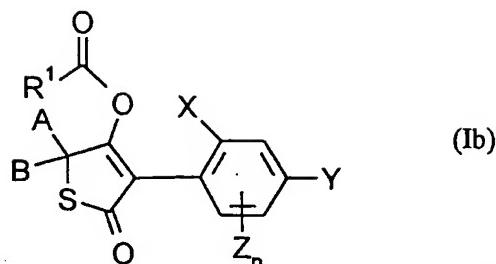
Beispiel (Ib-1)

4-Acetoxy-1-thia-3-mesityl-spiro[4,5]dec-3-en-2-on



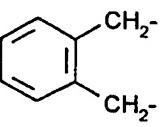
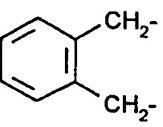
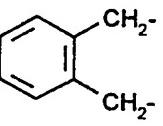
Eine Mischung aus der Verbindung gemäß Beispiel (Ia-1) (0,906 g), Triethylamin
 5 (1 ml) und Acetylchlorid (0,5 ml) in Toluol (10 ml) wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit 100 ml Ethylether verdünnt. Die erhaltene Suspension wird über Kieselgel filtriert und eingeengt. Man erhält 848 mg (82 %) der oben gezeigten Verbindung vom Fp. = 150°C.

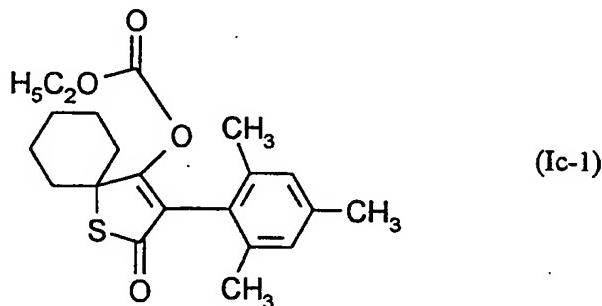
Analog zu Beispiel (Ib-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung
 10 wurden folgende Verbindungen der Formel (Ib) hergestellt:

Tabelle 15

Bsp. Nr.	A	B	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
Ib-2	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉ -	127
Ib-3	-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉ -	144
Ib-4	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C-	187
Ib-5	-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C-	153
Ib-6	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Br-CH ₂ -	141
Ib-7	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Cl-CH ₂ -	144
Ib-8	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Cl ₃ C-	163
Ib-9	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₃ CO-CH ₂ -	110
Ib-10	-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H	CH ₃ -	113
Ib-11	-(CH ₂) ₅ -		Cl	Cl	H	Cl-CH ₂ -	110
Ib-12	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	CH ₃	H	Cl-CH ₂ -	115
Ib-13	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Cl-CH ₂ -	134
Ib-14	-(CH ₂) ₄ -		Cl	Cl	H	Cl-CH ₂ -	113
Ib-15	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	H	Cl-CH ₂ -	124
Ib-16	-(CH ₂) ₆ -		Cl	Cl	H	Cl-CH ₂ -	122
Ib-17	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	132
Ib-18	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	CH ₃	H	Cl-CH ₂ -	134

- 108 -

Bsp. Nr.	A 	B	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
Ib-19		CH ₃	CH ₃	H		CH ₃	112
Ib-20		CH ₃	CH ₃	H		Cl-CH ₂ -	Öl
21		CH ₃	CH ₃	H		n-C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-	Öl

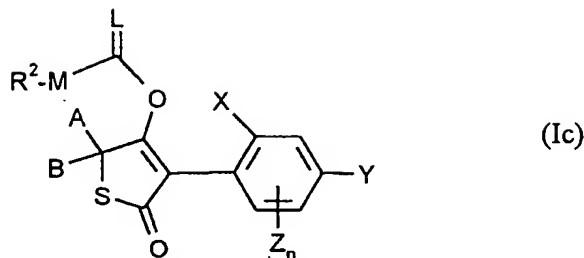
Beispiel (Ic-1)

4-Ethoxycarbonyloxy-1-thia-3-mesityl-spiro[4,5]-dec-3-en-2-on.

Eine Mischung aus der Verbindung gemäß Beispiel (Ia-1) (0,906 g), Triethylamin
5 (1 ml) und Chlorameisensäureethylester (0,6 ml) in Toluol (10 ml) wird 2 Stunden
unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit 100 ml Ethylether verdünnt.
Die erhaltene Suspension wird über Kieselgel filtriert und eingeeengt. Man erhält
830 mg (74 %) der oben gezeigten Verbindung vom Fp. = 143°C.

Analog zu Beispiel (Ic-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung
10 wurden folgende Verbindungen der Formel (Ic) hergestellt:

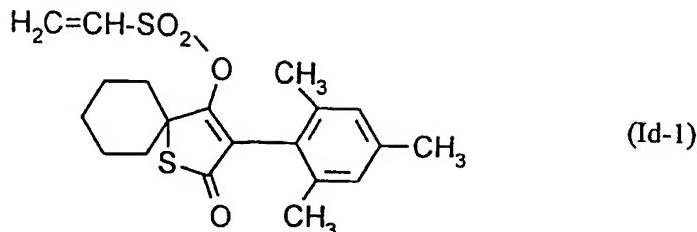
- 109 -

Tabelle 16

Bsp. Nr.	A	B	L	M	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
Ic-2	-(CH ₂) ₅ -	O	O	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -		130
Ic-3	-(CH ₂) ₅ -	O	O	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇ -		124
Ic-4	-(CH ₂) ₅ -	O	O	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ =CH-		175
Ic-5	-(CH ₂) ₆ -	O	O	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -		87
Ic-6	-(CH ₂) ₅ -	O	O	Cl	Cl	H	CH ₃ -		103
Ic-7	-(CH ₂) ₄ -	O	O	Cl	Cl	H	CH ₃ -		116
Ic-8	-(CH ₂) ₅ -	O	O	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -		Öl
Ic-9	-(CH ₂) ₆ -	O	O	Cl	Cl	H	CH ₃ -		100
Ic-10	-(CH ₂) ₄ -	O	O	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -		83
Ic-11	-(CH ₂) ₄ -	O	O	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -		Öl
Ic-12	-(CH ₂) ₄ -	O	O	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇ -		90
Ic-13	-(CH ₂) ₅ -	O	O	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇ -		102
Ic-14	-(CH ₂) ₅ -	O	O	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇ -		123
Ic-15		O	O	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -		107
Ic-16		O	O	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇ -		Öl

- 110 -

Beispiel (Id-1)

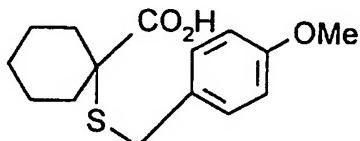


4-Vinylsulfonyloxy-1-thia-3-mesityl-spiro[4,5]-dec-3-en-2-on.

5 Eine Mischung aus der Verbindung gemäß Beispiel (Ia-1) (0,604 g), Triethylamin (1 ml) und 2-Chlorethylsulfonylchlorid (0,318 ml) in Toluol (10 ml) wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, und nach dem Abkühlen mit 100 ml Ethylether verdünnt. Die erhaltene Suspension wird über Kieselgel filtriert und eingeengt. Man erhält 421 mg (54 %) der oben gezeigten Verbindung vom Fp. = 122°C.

Herstellung der Ausgangsverbindungen

10 Beispiel (XVI-1)



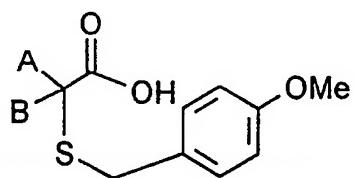
1-(4-Methoxybenzylmercapto)cyclohexan-1-carbonsäure:

15 Zu einer Lösung von Diisopropylamin (14,8 ml) in THF (80 ml) wird bei -78°C Butyllithium gegeben (1,6 M in Hexan, 60 ml). Nach wenigen Minuten wird Cyclohexancarbonsäuremethylester (11,4 g) zugetropft und die Lösung 1 Stunde bei -78°C gerührt. Dann wird Bis(4-methoxybenzyl)disulfid (24,3 g) zugegeben und die Temperatur auf 20°C erhöht. Die Mischung wird dann mit Ether (200 ml) verdünnt, mit Wasser (100 ml) gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und dann eingeengt. Der feste Rückstand wird mit kaltem Petrolether gewaschen und in 200 ml Methanol gelöst. Man gibt 21 g Kaliumhydroxid zu. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann eingeengt. Der feste Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit Ether gewaschen (zweimal 100 ml). Diese wäßrige

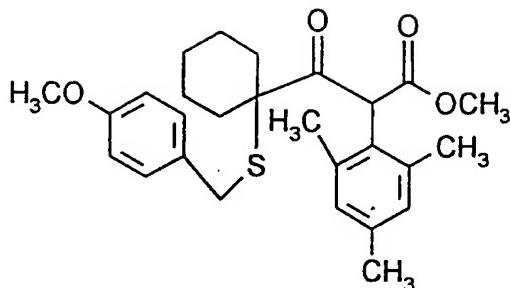
- 111 -

Phase wird mit konzentriertem HCl angesäuert und mit Ether extrahiert (zweimal 300 ml). Die erhaltene organische Phase wird getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Der feste Rückstand wird mit Petroether gewaschen. Man erhält 14,5 g (86 %) der oben gezeugten Verbindung vom Fp. = 98°C.

- 5 Analog zu Beispiel XVI-1 und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (XVI) hergestellt:



Bsp.Nr.	A	B	Fp. (°C)
XVI-2	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$	111
XVI-3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$		80
XVI-4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$		80
XVI-5	$-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-$		169
XVI-6	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$		Öl
XVI-7	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$		173-5

Beispiel II-1

- a) 1-(4-Methoxybenzylthio)-cyclohexanecarbonsäurechlorid

Zu einer Suspension von 11,2 g der Verbindung gemäß Beispiel (XVI-1) in 40 ml Toluol gibt man einen Tropfen DMF und 4,4 ml Thionylchlorid. Die Mischung wird nach wenigen Minuten auf 100°C erhitzt, bis die Gasentwicklung zu Ende ist (ca. 10 Minuten). Nach dem Eindampfen erhält man 12 g eines gelben Öls, das sofort weiter umgesetzt wird.

- b) Zu einer Mischung von Diisopropylamin (14 ml) in THF (100 ml) gibt

man bei 0°C Butyllithium (1,6 M in Hexan; 56 ml). Nach wenigen Minuten gibt man Mesitylessigsäuremethylester (15,4 g) zu und röhrt 30 Minuten bei 0°C nach. Dann gibt man langsam 1-(4-Methoxybenzylthio)-cyclohexanecarbonsäurechlorid aus a) zu und erwärmt auf Raumtemperatur. Nach einer Stunde verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Ether (200 ml) und wäscht zweimal mit 10 %iger wäßriger Ammoniumchloridlösung, trocknet ($MgSO_4$) und dampft ein. Im Hochvakuum kristallisiert das Produkt langsam aus. Die Kristalle werden mit wenig Petrolether gewaschen. Fp. = 109°C
Ausbeute 13,4 g (74 %)

1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 1,20-1,80 (m, 8H); 1,90-2,00 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 2,40 (s, 6H); 3,20 (d, 1H, J = 12 Hz); 3,40 (d, 1H, J = 12 Hz); 3,80 (2s, 6H); 6,00 (s, 1H); 6,80 (d, 2H, J = 10 Hz); 6,90 (s, 2H); 7,05 (d, 2H, J = 10 Hz).

In Analogie zu Beispiel II-1 wurden die anderen Verbindungen der Formel (II) hergestellt, die sofort in Verfahren A eingesetzt und nicht analytisch charakterisiert wurden.

AnwendungsbeispieleBeispiel A

Phaedon-Larven-Test

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (Ia-6), (Ia-7), (Ia-9), (Ia-11), (Ib-9) und (Ib-10) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel B**Plutella-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (Ia-6), (Ia-7), (Ia-9), (Ia-11), (Ib-3), (Ib-9) und (Ib-10) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel C

Nephotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (Ia-6) und (Ia-11) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel D**Spodoptera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (Ia-9), (Ia-11), (Ib-9) und (Ib-10) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von mindestens 95 % nach 7 Tagen.

Beispiel E

Panonychus-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10 Ca. 30 cm hohe Pflaumenbäumchen (*Prunus domestica*), die stark von allen Stadien der Obstbaumspinnmilbe *Panonychus ulmi* befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel (Ib-7) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Abtötung von 100 % nach 14 Tagen.

Beispiel F

Tetranychus-Test (OP-resistant/Spritzbehandlung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 Die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (Ia-1), (Ia-3), (Ic-2) und (Ic-3) bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Abtötung von mindestens 95 % nach 7 Tagen.

Beispiel G

Blowfly-Larven-Test / Entwicklungshemmende Wirkung

Testtiere: *Lucilia cuprina*-Larven

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

5 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

- 10 Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung enthält.

Die Teströhrchen werden in Becher mit Sand-bedecktem Boden überführt. Nach 2 Tagen werden die Teströhrchen entfernt und die Puppen gezählt. Die Wirkung der Wirkstoffzubereitung wird nach der Zahl der geschlüpften Fliegen nach 1,5-facher Entwicklungsduer einer unbehandelten Kontrolle beurteilt. Dabei bedeutet 100 %, daß keine Fliegen geschlüpft sind, 0 %, daß alle Fliegen normal geschlüpft sind.

In diesem Test hatte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (Ia-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Wirkung von 100 %.

- 120 -

Beispiel H

Test mit Boophilus microplus resistent / SP resistenter Parkhurst-Stamm

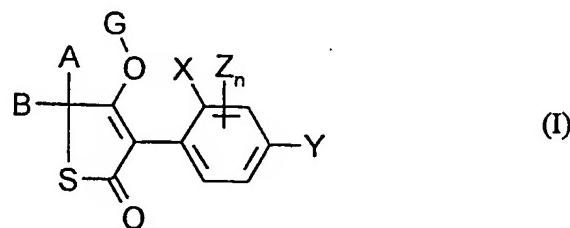
Testtiere: Adulte gesogene Weibchen
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

- 5 20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

Der Test wird in 5-fach Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkung wird über die Hemmung der Eiablage bestimmt.
10 Dabei bedeutet 100 %, daß keine Zecke gelegt hat.

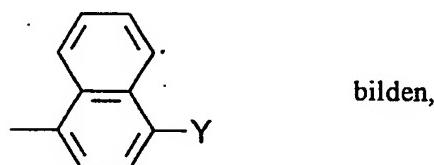
In diesem Test hatten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (Ia-1), (Ib-7) und (Ic-3) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg/Tier jeweils eine Wirkung von 100 %.

- 121 -

Patentansprüche1. 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I)

in welcher

- 5 X für Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht, oder wobei die Reste X und Z gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind, den Naphthalinrest der Formel



in welchem Y die oben angegebene Bedeutung hat,

- A und B gleich oder verschieden sein können und für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder ver-

- 122 -

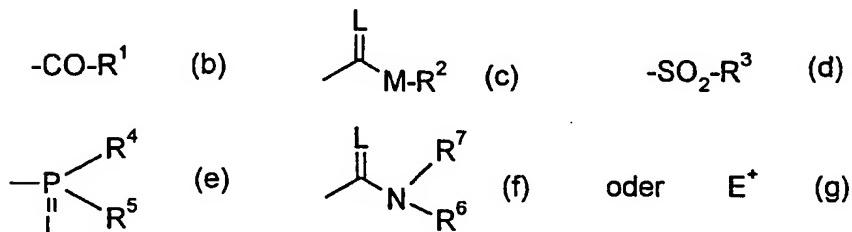
schieden durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Aryl, Aralkyl oder Hetaryl stehen

oder worin

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind
einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden, oder worin

10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen Cyclus stehen, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfache oder mehrfach gleich oder verschieden durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituierten gesättigten oder ungesättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

15 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



E^\oplus für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

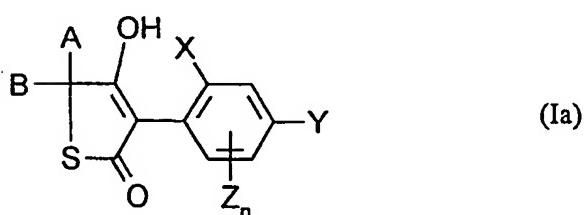
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein

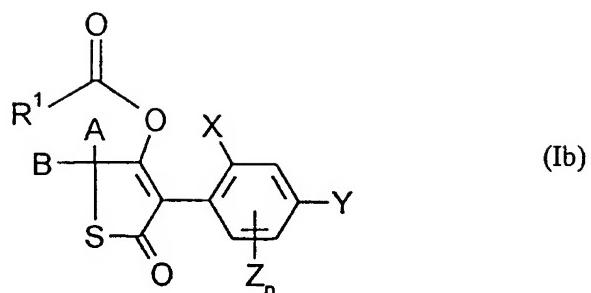
- 123 -

Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht und

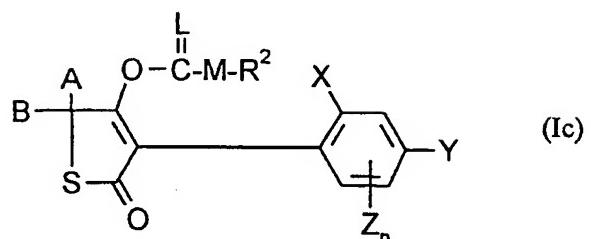
- 5 R² für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 - 10 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 - 15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen
oder R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Alkylenrest stehen,
- sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
- 20 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit folgenden Strukturen (Ia) bis (Ig):



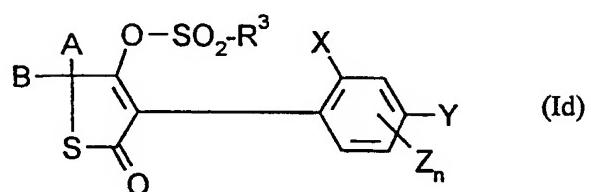
- 124 -



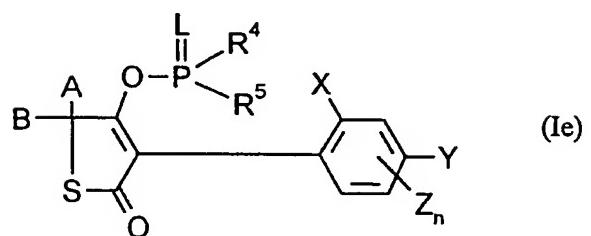
(Ib)



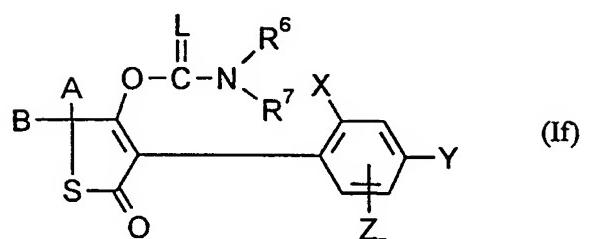
(Ic)



(Id)

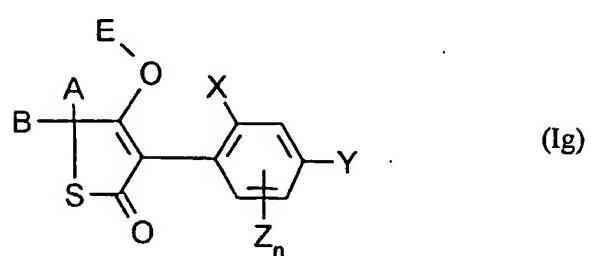


(Ie)



(If)

5



(Ig)

- 125 -

worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

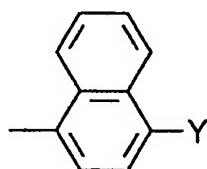
5 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

10 n für eine Zahl von 0 bis 3 steht

oder die Reste X und Z gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind, für den Naphthalinrest der Formel stehen,



in welchem

15 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

A und B unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halo-

20

- 126 -

gen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl stehen,

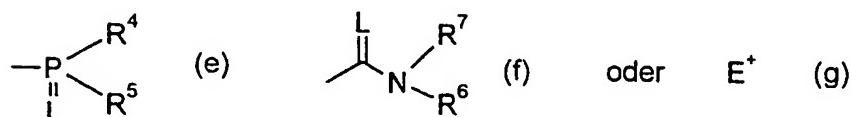
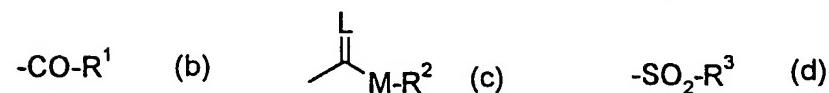
oder

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch
Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls
einfach oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach,
gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-
Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring
stehen oder

15 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
für einen C₃-C₈-gliedrigen Ring stehen, bei dem zwei Substituenten
gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind,
für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder ver-
schieden durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substitu-
ierten gesättigten oder einfach ungesättigten C₅-C₇-Ring stehen, der
durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

20

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht, in welchen

E^+ für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht

- 127 -

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom unterbrochen sein kann,
- 10 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,
- 15 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,
- 20 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl,
- 25 R² für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

- 128 -

für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkinylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

10 15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylenrest stehen.

20

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

25

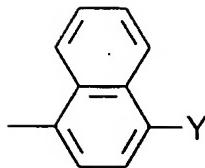
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0 bis 2 steht

oder die Reste X und Z gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind, für den Naphthalinrest der Formel

- 129 -



stehen, in welchem

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

A und B unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder
5 mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Indolyl, Thiazolyl 10 oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl stehen,
15

oder

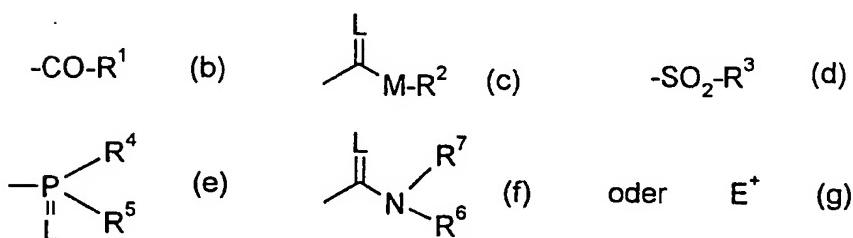
A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylothio oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen 20 Ring stehen, oder
25

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₄-C₇-gliedrigen Ring stehen, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind,

- 130 -

für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Fluor oder Chlor substituierten gesättigten oder ungesättigten C₅-C₆-Ring stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

5 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht, in welchen

E⁺ für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

15

20

für gegebenenfalls einfach bis fünffach gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

- 131 -

- 132 -

Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen C₄-C₆-Alkylenrest stehen.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

5 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,

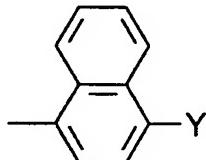
10 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl; i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,

10 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

n für eine Zahl 0 oder 1 steht,

oder die Reste X und Z gemeinsam mit dem Phenylrest an den sie gebunden sind für den Rest der Formel

15



stehen, in welchem Y die oben angegebene Bedeutung hat;

20

A und B unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy,

- 133 -

Ethoxy, Trifluormethyl oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen

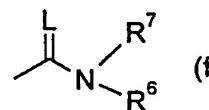
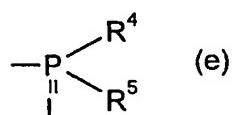
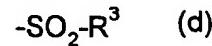
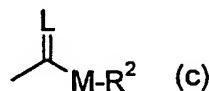
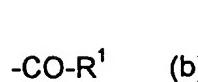
oder

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkylthio oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring stehen oder

10 10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl substituierten 3- bis 8-gliedrigen Ring stehen oder

15 15 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₃-C₆-gliedrigen Ring stehen, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor oder Chlor substituierten gesättigten oder ungesättigten C₅-C₆-Ring stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht, in welchen

E⁺ für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- 134 -

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- 5 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- 10 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Nitro substituiertes Phenyl,
- 15 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl,
- 20 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyl, Thienyl oder Furanyl,
- 25 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder
- R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₄-Polyalkoxy-

- 135 -

C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

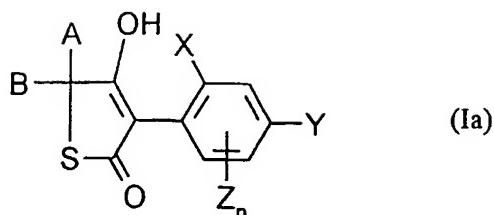
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis neunfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen C₄-C₆-Alkenrest stehen.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

A)

daß man zum Erhalt von 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivaten der Formel (Ia)

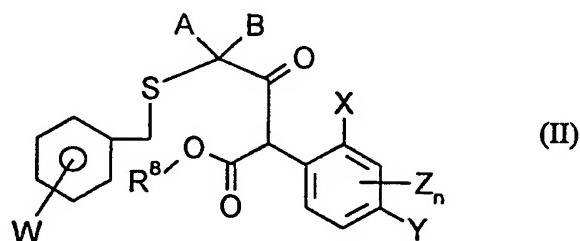
- 136 -



in welcher

A, B, X, Y und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

β -Ketocarbonsäureester der Formel (II)



in welcher

A, B, X, Y und n die oben angegebene Bedeutung haben,

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy,

und

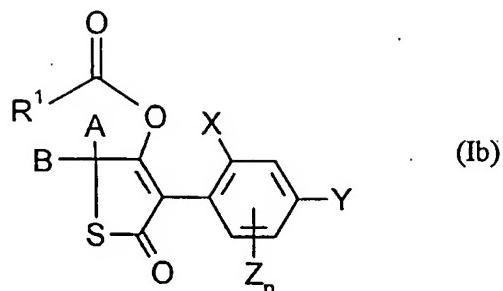
10 R⁸ für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert oder

(B)

daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)

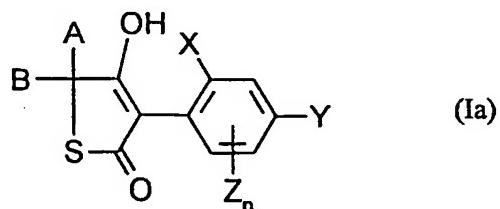
- 137 -



in welcher

A, B, X, Y, Z, R¹ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)



10

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat

und

Hal für Halogen steht,

- 138 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)

5



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

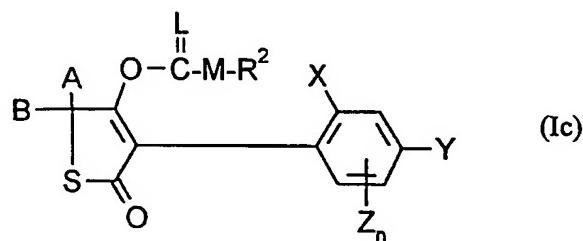
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

10

umsetzt oder

(C)

daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher

15

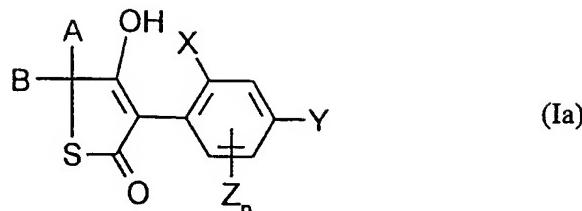
A, B, X, Y, Z, R² und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

L für Sauerstoff und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Verbindungen der Formel (Ia)

- 139 -



in welcher

A, B, X, Y und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der Formel
5 (V)



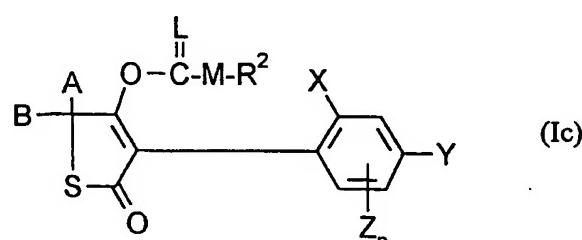
in welcher

R^2 und M die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
10 in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder

(D)

daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher

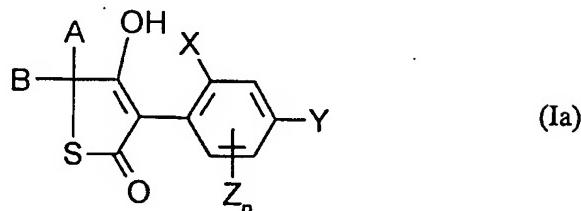
15 A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

L für Schwefel und

- 140 -

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

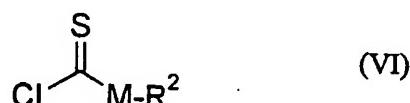
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

5 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI)



in welcher

10 M und R² die oben angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII)

15 R²-Hal (VII)

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat

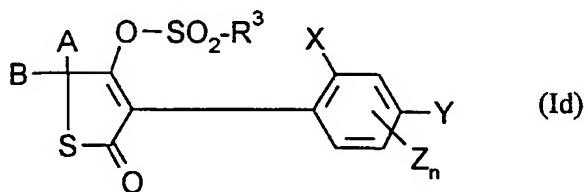
und

- 141 -

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, umsetzt oder

(E)

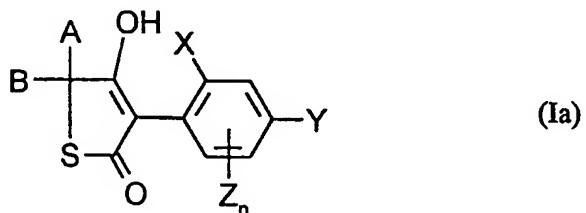
daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



5 in welcher

A, B, X, Y, Z, R³ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

10 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII)



(VIII)

in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat

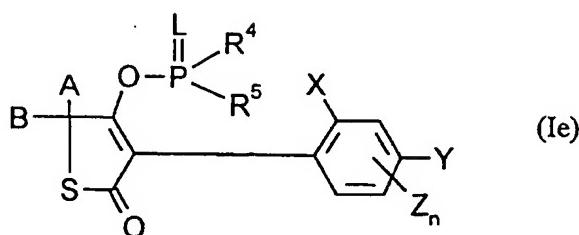
15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels,

- 142 -

umsetzt, und

(F)

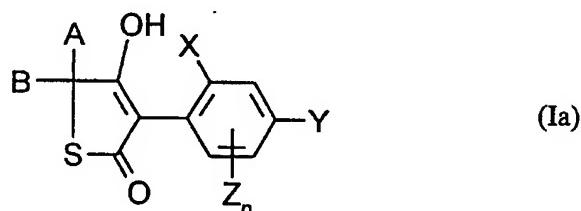
daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



5 in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

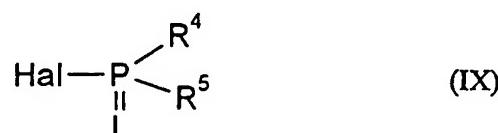
Verbindungen der Formel (Ia)



10 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX)



in welcher

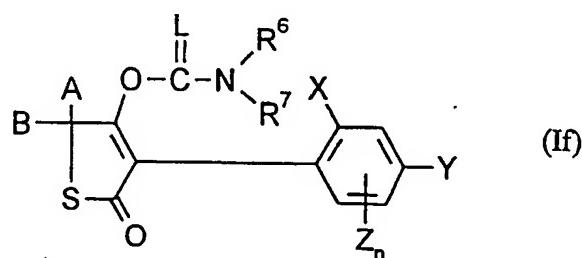
- 143 -

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder

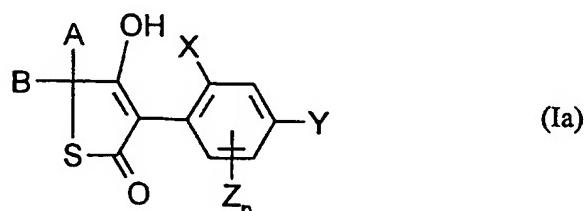
5 (G) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (If)



in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

10 Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (X)

15 R⁶-N=C=L

(X)

- 144 -

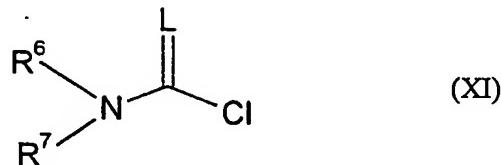
in welcher

R⁶ und L die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

5 oder

- 8) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XI)



in welcher

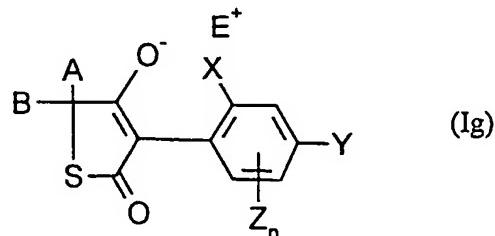
10 L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt, oder

(H) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)

15

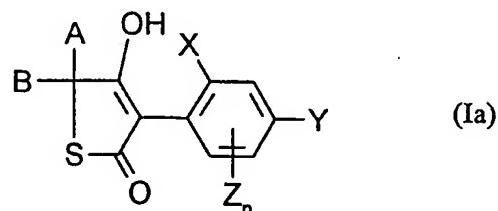


in welcher

- 145 -

X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben, und E⁺ für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht.

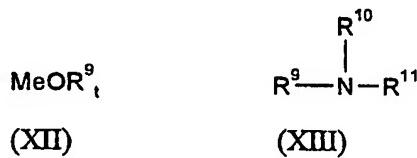
Verbindungen der Formel (Ia)



5 in welcher

X, Y, Z, A, B und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Metallhydroxiden, Metallalkoxiden oder Aminen der Formeln (XII) und (XIII)



10 (XII) (XIII)

in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen und

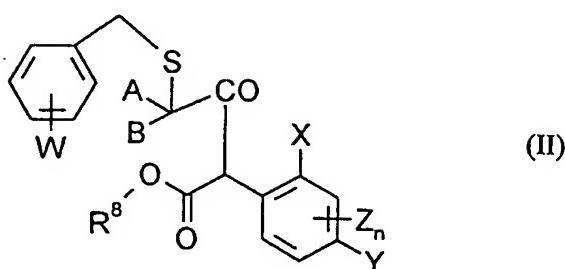
t für die Zahl 1 oder 2 steht und

15 R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl
stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels. umsetzt.

- 146 -

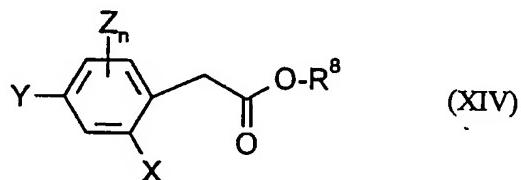
7. Verbindungen der Formel (II)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, R⁸ für Alkyl steht und W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht.

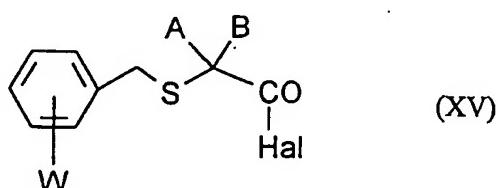
- 5 8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylessigsäureester der Formel (XIV)



10 in welcher

X, Y, Z, R⁸ und n die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XV)



in welcher

- 147 -

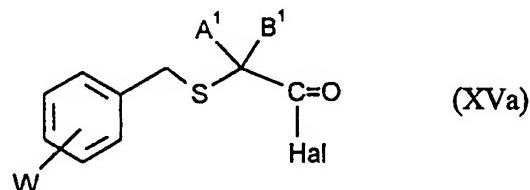
A, B und W die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert.

9. Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XVa)

5



in welcher

W die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung hat

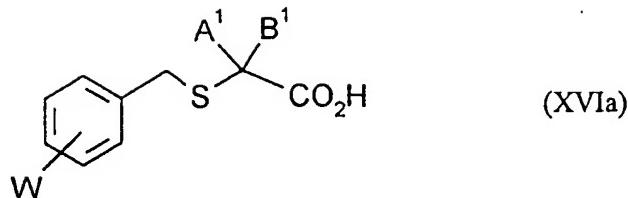
Hal für Halogen steht und

10 A¹ und B¹ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind
einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch minde-
stens ein Heteroatom unterbrochenen und gegebenenfalls substitu-
ierten Cyclus bilden, oder worin

15 A¹ und B¹ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind
für einen Cyclus stehen, bei dem Substituenten gemeinsam mit den
Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebe-
nenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch
Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituierten gesättigten oder unge-
sättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unter-
brochen sein kann.

20 10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XVa) gemäß
Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzylthiocarbonsäuren der
Formel (XVIa)

- 148 -



in welcher

A¹, B¹ und W die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit Halogenierungsmitteln bei Temperaturen zwischen -30°C und 150°C, bevorzugt zwischen -20°C und 100°C umsetzt.

- 11. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 12. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 10 13. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder deren Lebensraum aus bringt.
- 14. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung tierischer Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 95/00953A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D333/50 C07D333/32 C07C323/22 C07C323/61

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS., no.16, 1987, LETCHWORTH GB pages 1228 - 1230 M. S. CHAMBERS ET AL. 'An Asymmetric Synthesis of Thiotetronic Acids using Chirality Transfer via an Allyl Xanthate-to-Dithiocarbonate Rearrangement. X-Ray Crystal Structure of (5R)-2,5-Dihydro o-4-hydroxy-5-methyl-3-phenyl-5-prop-1'-en yl-2-oxothiophene' see page 1590, column 2, last paragraph; examples 5,16,22 --- -/-	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 July 1995

14.07.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 95/00953

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF ANTIBIOTICS, vol.36, no.11, 1983, TOKYO JP pages 1589 - 1591 K. TSUZUKI ET AL. 'Synthesis and Biological Activities of Thiotetromycin Analogs' see page 1590, last paragraph; example 4 ---	1-10
A	EP,A,0 528 156 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24 February 1993 cited in the application see abstract; claims; examples -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 95/00953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0528156	24-02-93	DE-A-	4216814	21-01-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00953	

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes IPK 6 C07D333/50 C07D333/32 C07C323/22 C07C323/61
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS., Nr.16, 1987, LETCHWORTH GB Seiten 1228 - 1230 M. S. CHAMBERS ET AL. 'An Asymmetric Synthesis of Thiotetronic Acids using Chirality Transfer via an Allyl Xanthate-to-Dithiocarbonate Rearrangement. X-Ray Crystal Structure of (5R)-2,5-Dihydro-4-hydroxy-5-methyl-3-phenyl-5-prop-1'-enyl-2-oxothiophene' siehe Seite 1590, Spalte 2, letzter Absatz; Beispiele 5,16,22 --- -/-	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. Juli 1995

14.07.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Paisdor, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00953	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF ANTIBIOTICS, Bd.36, Nr.11, 1983, TOKYO JP Seiten 1589 - 1591 K. TSUZUKI ET AL. 'Synthesis and Biological Activities of Thiotetromycin Analog's' siehe Seite 1590, letzter Absatz; Beispiel 4 ---	1-10
A	EP,A,0 528 156 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24. Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00953

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0528156	24-02-93	DE-A-	4216814	21-01-93
		AU-B-	645701	20-01-94
		AU-A-	1959992	21-01-93
		JP-A-	5294953	09-11-93
		US-A-	5262383	16-11-93